(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199642

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

8615-4C

審査請求 未請求 請求項の数12 (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平5-290941

(22)出願日

平成5年(1993)11月19日

(31)優先権主張番号 9213999

(32)優先日 (33)優先権主張国

フランス (FR)

1992年11月20日

(71)出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 マリ ー パスカル オドゥセ

フランス国ルヴァルワ ー プレ, リュ

ボダン,106

(72)発明者 ジャン コテレ

フランス国ヴェルヌイユ ー シュル ー

セーヌ, アレ デ ミュニエル, 15

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

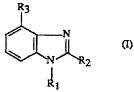
(54) 【発明の名称 】 4ーヒドロキシー又は4ーアミノベンズイミダゾールおよび染毛組成物 される。

(57)【要約】

【目的】 4-ヒドロキシーもしくは4-アミノベンズ イミダゾールまたはこれらの誘導体を、ケラチン繊維特 に毛髪を染色するためのカップラーとして使用すること を目的とする。

【構成】 本発明で使用する4-ヒドロキシーもしくは 4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体 は、式(I)

【化1】



(式中、 R_1 および R_2 は水素またはアルキル基を表わ し、置換基の少くとも一つは水素であり、R₃ はOHま たはNH2である)に相当し、またこの化合物はp-フ ェニレンジアミンの存在下で、p-フェニレンジアミン と式(I)のカップラーとの比を1.2以上として使用 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケラチン繊維特に毛髪を染色するためのカップラーとして、式(I)

【化1】

$$\begin{array}{c}
R_3 \\
N \\
R_1
\end{array}$$
(1)

(式中、 R_1 および R_2 は水素またはアルキル基を表わし、置換基の少くとも一つは水素であり、 R_3 はOHまたは NH_2 である)に相当する4-ヒドロキシーもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を、パラフェニレンジアミンの存在下で、これと式

(I) のカップラーとの比を1. 2以上として使用すること。

【請求項2】 パラフェニレンジアミンを、式(II)【化2】

(式中、同一または異なってもよいRe、RaおよびR 。は、水素またはハロゲン原子、炭素原子1~4個を有 するアルキルまたはヒドロキシアルキル基、炭素原子1 ~4個を有するアルコキシ基およびカルボキシ基を表わ し;同一または異なってもよいR₄ およびR₅ は水素原 子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキ ル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセ チルアミノアルキル、スルホアルキル、ウレイドアルキ ル、カルボアルコキシアミノアルキル、ピペリジノアル キル、モルホリノアルキルおよびフェニル基を表わし、 しかもこれらのアルキルまたはアルコキシ基は炭素原子 $1\sim4$ 個を有し; あるいは、 R_4 および R_5 はこれらが 結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ 複素環を形成するが、ただしR』およびR5が水素原子 を表わさない場合はR。またはR、が水素原子を表わす ものとする) に相当する化合物およびその塩のうちから 選択する、請求項1記載の使用。

【請求項3】 4-ヒドロキシベンズイミダゾールをp-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンと組合わせる、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】 オルトアミノフェノールおよびオルトフェニレンジアミンのうちから選択するオルト型の他の酸化染料前駆体、およびビスーフェニルアルキレンジアミン、複素環パラ前駆体のうちから選択するパラ型の他の酸化染料前駆体もまた使用する、請求項1から3のいず

れか1項に記載の使用。

【請求項5】 ビスーフェニルアルキレンジアミン族のいわゆる「複」塩基は、式(III) 【化3】

 R_{10} R_{11} R_{11} R_{11} R_{11}

 $R_9 \cdot N \cdot CH_2 \cdot Y \cdot CH_2 \cdot N \cdot R_9$ (式中、同一または異なってもよい Z_1 および Z_2 は、ヒドロキシルまたは NHR_{12} を表わすが、 R_{12} は水素原子または低級アルキル基を表わし;同一または異なってもよい R_{10} および R_{11} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表わし; R_9 は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキルまたはアミノアルキル基を表わし、そしてこのアミノ残基は置換されていてよく;Yは一(CH_2) $_n$ - 、 - (CH_2) $_m$ - 、 - (CH_2) $_m$ - 、 - (CH_2) $_m$ - 、 - がら選択する基を表わし、- は0~8の整数であり、- は0~4の整数である)に相当する化合物のうちから選択され、またこの塩基は酸付加塩の形をとってもよい、請求項4記載の使用。

【請求項6】 4-ヒドロキシベンズイミダゾールをp-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンとおよびN, N'-ビス- $(\beta-$ ヒドロキシエチル) N, N'-ビス-(4'-アミノフェニル) 1, 3-ジアミノ2-プロバノールと組合わせる、請求項1から5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項7】 4ーヒドロキシーもしくは4ーアミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体に加えて、メタジフェノール、メタアミノフェノール、メタアシルアミノフェノール、メタウレイドフェノール、メタカルボアルコキシアミノフェノール、ナフトール、メチレン活性基を有するカップラー、ピラゾロン、およびインドール族のカップラーのうちから選択する別なカップラーも使用する、請求項1から5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項8】 ケラチン繊維の染色に適する媒体中に、請求項1記載の式(I)の少くとも一つのカップラーと少くとも一つのpーフェニレンジアミンとを含有し、pーフェニレンジアミン/式(I)のカップラーの比が1.2以上、望ましくは1.5以上であることを特徴とする、ケラチン繊維特にヒトの毛髪のための染色組成物。

【請求項9】 p-フェニレンジアミンは請求項2記載の式(II)に相当する、請求項8記載の組成物。

【請求項10】 式(I) のカップラーとは異なるカップラーおよび(または) 直接染料をさらに含有する、請求項8または9に記載の組成物。

【請求項11】 式(I)のカップラーは組成物の全重量に対して0.008~3.5重量%の割合で存在する、請求項8から10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 p-フェニレンジアミンは組成物の全重量に対して0.01~10重量%の割合で組成物中に存在し、また<math>p-フェニレンジアミン/式(I)のカップラーの比が1.2以上、望ましくは1.5以上である、請求項8から11のいずれか1項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

41

【産業上の利用分野】本発明はケラチン繊維特にヒトの毛髪のための染色組成物中で、パラフェニレンジアミン型の酸化染料前駆体の存在下で4ーヒドロキシーもしくは4ーアミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体をカップラーとして使用すること、およびカップラーと少くとも一つのpーフェニレンジアミンとを含有する組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】酸化染料前駆体、特に一般に「酸化ベース」と呼ばれるpーフェニレンジアミン、オルトーまたはパラーアミノフェノールを含有する染色組成物により、ケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色することが知られている。

【0003】これらの酸化ベースを、芳香族メタジアミン、メタアミノフェノールおよびメタジフェノールのうちから特に選択する、変色剤とも呼ばれるカップラーと組合わせることにより、染色を行ないあるいはこれらの酸化ベースによって得られる色合いを変化させることができることも知られている。

【0004】酸化染料前駆体とともにベンズイミダゾールの誘導体をカップラーとして使用することもすでに考えられており、酸化染料前駆体つまり「ベース」とカップラーとは、ベース/カップラーの比1以下にて使用されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】染毛の分野において、 毛髪に色を与えかつ光線、洗浄、悪天候および発汗に対 する十分な抵抗力を有することができる組成物が求めら れている。

【0006】 青色および灰色の色合いは発汗作用により しばしば赤味がかるので、発汗に対する抵抗力は特に重 要である。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者は、pーフェニレンジアミンのうちから選択する酸化ベースとともにベンズイミダゾールのある種の誘導体を、酸化ベース/ベンズイミダゾールの比を1.2以上、望ましくは1.5以上にして使用することにより、光線および洗浄に対する抵抗力を良好に保ちつつ、発汗に対して特に顕著な強さを発揮する染色を行うことができることを見出した。

【0008】従って本発明は、p-フェニレンジアミン /カップラーの比を特定するようにp-フェニレンジア ミンを含有するケラチン繊維用の染色組成物中で、4-ヒドロキシーまたは4-アミノベンズイミダゾールまた はその誘導体をカップラーとして使用することを目的と する。

【0009】本発明の別な目的は、4ーヒドロキシーもしくは4ーアミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体とpーフェニレンジアミンとを特定の比で含有する組成物からなる。

【0010】本発明は、pーフェニレンジアミンに対して特定な割合の4ーヒドロキシーもしくは4ーアミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を使用する方法も目的とする。

【0011】従って本発明は、ケラチン繊維特に毛髪を 染色するためのカップラーとして、式(I)

【化4】

$$\mathbb{R}_{3}$$
 \mathbb{N}
 \mathbb{R}_{2}
 \mathbb{R}_{1}

(式中、 R_1 および R_2 は水素またはアルキル基を表わし、置換基の少くとも一つは水素であり、 R_3 はOHまたは NH_2 である)に相当する 4- ヒドロキシーもしくは 4- アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を、パラフェニレンジアミンと組合わせて、p- フェニレンジアミン/カップラーの比を 1. 2以上として使用することを目的とする。

【0012】式(I)の化合物のアルキル基は、具体的にはメチル、エチル、プロピル基のような炭素原子1~4個を有する低級アルキル基を表わす。

【0013】パラフェニレンジアミンは、 【化5】

$$R_7$$
 R_4
 R_6
 R_6
 R_7
 R_8
 R_6
 R_6
 R_6

(式中、同一または異なってもよい R_6 、 R_7 および R_8 は、水素またはハロゲン原子、炭素原子 $1\sim4$ 個を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル基、炭素原子 $1\sim4$ 個を有するアルコキシ基およびカルボキシ基を表わし;同一または異なってもよい R_4 および R_5 は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、スルホアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコキシアミノアルキル、ピペリジノアル

キル、モルホリノアルキル、フェニル基を表わし、しかもこれらのアルキルまたはアルコキシ基は炭素原子 $1\sim4$ 個を有し;あるいは、 R_4 および R_5 はこれらが結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成するが、ただし R_4 および R_5 が水素原子を表わさない場合は R_6 または R_7 が水素原子を表わすものとする)に相当する化合物およびその塩のうちから選択する

する。 【0014】式(II)の化合物のうち、pーフェニレ ンジアミン、pートルイレンジアミン、メトキシパラフ ェニレンジアミン、クロロパラフェニレンジアミン、 2, 6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジ エチルパラフェニレンジアミン、2,5-ジメチルパラ フェニレンジアミン、2-メチル5-メトキシパラフェ ニレンジアミン、2,6-ジメチル5-メトキシパラフ ェニレンジアミン、N、N-ジメチルパラフェニレンジ アミン、N, N-ジエチルパラフェニレンジアミン、 N. N-ジプロピルパラフェニレンジアミン、3-メチ ル4-アミノN, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ (β-ヒドロキシエチル) パラフェニレンジアミン、3 ル) アニリン、3-クロロ4-アミノN, N-ジー (β ーヒドロキシエチル) アニリン、4ーアミノN, N-(エチルカルバミルメチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチルカルバミルメチル) アニリン、 $4-r \leq JN$, $N-(x \neq v)$, $\beta-v \ll J \leq J \leq J \leq J$ アニリン、3-メチル4-アミノN、N- (エチル、B -ピペリジノエチル) アニリン、4-アミノN, N-(エチル, β-モルホリノエチル) アニリン、3-メチ ル4-アミノN, N- (エチル, β-モルホリノエチ ル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β-アセ チルアミノエチル) アニリン、4-アミノΝ- (β-メ トキシエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N - (エチル, β-アセチルアミノエチル) アニリン、4 - \mathbb{P} \mathbb アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β ーメシルアミノエチル) アニリン、4-アミノN, N-(エチル、β-スルホエチル) アニリン、3-メチル4 ーアミノN, N- (エチル, β-スルホエチル) アニリ ン、N- ((4'-アミノ) フェニル) モルホリン、N - [(4' -アミノ) フェニル] ピペリジン、2-ヒド ロキシエチルパラフェニレンジアミン、フルオローパラ フェニレンジアミン、カルボキシパラフェニレンジアミ ン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、2-n ープロピルパラフェニレンジアミン、ヒドロキシー2~ n-プロピルパラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシ メチルパラフェニレンジアミンをあげることができる。 【0015】pーフェニレンジアミンは、遊離の塩基の 形あるいは塩酸塩、臭化水素塩または硫酸塩のような塩 の形で染色組成物中に添加してよい。

【0016】好ましい実施態様においては、p-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンと組合わせて4-ヒドロキシベンズイミダゾールを使用する。

【0017】式(I)のカップラーおよびpーフェニレンジアミンに加えて、一層特定的には、いわゆる「複」塩基のうちから選択するパラおよび(または)オルト型の別な染料前駆体とともに使用することができ、この

「複」塩基はビスーフェニルアルキレンジアミン、複素 環前駆体例えば 2, 5 ージアミノピリジン、2ーヒドロ キシ5 ーアミノピリジン、テトラアミノピリミジンおよ びオルトアミノフェノール例えば 1 ーアミノ 2 ーヒドロ キシベンゼン、6 ーメチル1 ーヒドロキシ2 ーアミノベ ンゼン、4 ーメチル1 ーアミノ 2 ーヒドロキシベンゼン およびオルトフェニレンジアミである。

【0018】ビス-フェニルアルキレンジアミン族のい わゆる複塩基は、式

【化6】

$$R_{10}$$
 R_{11} (III)

 $R_9 \cdot N \cdot CH_2 \cdot Y \cdot CH_2 \cdot N \cdot R_9$ (式中、同一または異ってもよい Z_1 および Z_2 は、ヒドロキシルまたは NHR_{12} を表し、 R_{12} は水素原子または低級アルキル基を表わし;同一または異ってもよい R_{10} および R_{11} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表わし; R_9 は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキルまたはアミノアルキル基を表わし、そしてこのアミノ残基は置換されていてよく;Yは一(CH_2)

 $_{\rm n}$ - 、- (${\rm CH_2}$) $_{\rm m}$ - 、- (${\rm CH_2}$) $_{\rm m}$ - 、- (${\rm CH_2}$) $_{\rm m}$ - 、および- (${\rm CH_2}$) $_{\rm m}$ - 、および- (${\rm CH_2}$) $_{\rm m}$ - 、および- (${\rm CH_2}$) $_{\rm m}$ - からなる群から選択する基を表わし、 $_{\rm n}$ は0 \sim 8 の整数であり、 $_{\rm m}$ は0 \sim 4 の整数である)に相当する化合物のうちから選択され、またこの塩基は酸付加塩の形をとってもよい。

【0019】アルキルまたはアルコキシ基は炭素原子1~4個を有する基、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ基を表わすのが好ましい。

【0020】式(III)の化合物のうち、N, N'ービスー(β ーヒドロキシエチル)N, N'ービスー(4'ーアミノフェニル)1, 3-ジアミノ2ープロパノール、N, N'ービスー(β -ヒドロキシエチル)N, N'ービスー(4'ーアミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'ービスー(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービスー(β -ヒドロキシエチル)N, N'ービスー(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービスー(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービスー(4-アミノ

3' -メチルフェニル) エチレンジアミンをあげることができる。

【0021】本発明の好ましい実施態様は、必要に応じていわゆる「複」塩基と組合わされた少くとも一つのパラフェニレンジアミンを使用することからなる。一層特定的には、p-フェニレンジアミンまたは<math>p-hルイレンジアミンとおよびN, N'-ビス-($\beta-$ ヒドロキシエチル)N, N'-ビス-(4'-アミノフェニル)1, 3-ジアミノプロパノールと組合わされた4-ヒドロキシベンズイミダゾールが使用されよう。

【0022】4ーヒドロキシーもしくは4ーアミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体に加えて、それ自体知られている別なカップラー、例えばメタジフェノール、メタアシルアミノフェノール、メタウレイドフェノール、メタカルボアルコキシアミノフェノール、ナフトール、メチレン活性基を有するカップラー例えばβーケトン化合物、ピラゾロンまたは一層特定的にフランス特許第2,636,236号、ヨーロッパ特許第428,442号、第428,441号、第496,653号、第424,261号の各明細書中に記載されているインドール族のカップラー、ならびに4ーヒドロキシインドールをともに使用できる。

【0023】特に好ましいカップラーは、メタアミノフェノール、1、3ージヒドロキシ4ークロロベンゼン、1、3ージヒドロキシベンゼン、αーナフトール、6ーヒドロキシベングモルホリン、1ーメチル2ーヒドロキシ4ーアミノベンゼン、1ーメチル2ーヒドロキシ4ーアミノベンゼン、1ーメチル2ーヒドロキシ4ー(2ーヒドロキシエチル)アミノベンゼン、1、3ージヒドロキシ2ーメチルベンゼン、1ーヒドロキシ3、4ーメチレンジオキシベンゼン、1ー(βーヒドロキシエチルアミノ)-3、4ーメチレンジオキシベンゼン、2ープロモ4、5ーメチレンジオキシフェノール、2ーアミノ5ーアセトアミドフェノール、6ーヒドロキシインドール、7ーヒドロキシインドール、7ーアミノインドールおよび4ーヒドロキシインドールのうちから選択する。

【0024】式(I)のカップラーおよびpーフェニレンジアミンとともに、当技術において周知の直接染料を、特に、色に濃淡をつけあるいは反射色を豊かにするために使用することもできる。

【0025】この直接染料は、アソ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系のニトロ誘導体のうちから特に 選択する。

【0026】本発明の別な目的をなすケラチン繊維特にヒトの毛髪のための染色組成物は、それが、ケラチン繊維を染色するのに適しまた毛髪にとって香粧品的に許容できる媒体中に、前記した式(I)に相当する少くとも一つの化合物と少くとも一つのpーフェニレンジアミンとを、pーフェニレンジアミン/式(I)のカップラーの比が1.2以上、望ましくは1.5以上であるように

含有することを特徴とする。

【0027】pーフェニレンジアミンは前記した式(II)のpーフェニレンジアミンのうちから選択するのが好ましく、複塩基と組合わされてよくまた組成物は前記に規定したごとき別なカップラーと必要なら直接染料とを含有してよい。

【0028】式(I)のカップラーは、酸化性媒体中でpーフェニレンジアミンによって発色するのに十分な割合で組成物中に存在しまた組成物の全重量に対して0.008~3.5重量%、特に0.05~2重量%の範囲で存在する。

【0029】p-フェニレンジアミンは組成物の全重量に対して0.01~10重量%、特に0.05~4重量%の割合で一般に存在する。

【0030】ケラチン繊維特にヒトの毛髪の染色は、酸化剤の存在で式(I)のカップラーとpーフェニレンジアミンとを使用することにより実施する。この酸化剤は、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩、過酸塩例えば過硼酸塩および過硫酸塩のうちから選択することができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0031】ケラチン繊維特にヒトの毛髪に適用する組成物のpHは、一般に3~11の値をもつ。

【0032】このpHは、ケラチン繊維特に毛髪の染色の分野において周知の酸性剤またはアルカリ剤を使用することにより調整できる。

【0033】好ましい実施態様において、本発明の染色 組成物は陰イオン、陽イオン、非イオン、両性界面活性 剤またはこれらの混合物も含有してよい。

【0034】これらの界面活性剤は一般に、組成物の全 重量の0.5~55重量%、望ましくは2~50重量% の割合で本発明の組成物中に存在する。

【0035】本組成物は、水中に十分に溶解しない化合物を溶解するために有機溶媒も含有してよい。この溶媒のうち、例えばC₁~C₄低級アルカノール例えばエタノールおよびイソプロパノール;グリセロール;グリコールまたはグリコールエーテル例えば2ープトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールの各モノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、および芳香族アルコール例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノールおよびこれらに類似の化合物またはこれらの混合物をあげることができる。

【0036】溶媒は組成物の全重量に対して1~40重量%、特に5~30重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0037】本発明の組成物中に添加することのできる 増粘剤は、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、セルロース誘導体、ポリアクリル酸、キサンタンガム、スクレログルカンのうちから選択できる。ベントナイトのような無機増粘剤も使用できる。 【0038】これらの増粘剤は組成物の全重量に対して 0.1~5重量%、特に0.2~3重量%の割合で存在 するのが好ましい。

, `,

【0039】組成物中に存在してよい酸化防止剤は、亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、重亜硫酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ハイドロキノンおよびホモゲント酸のうちから特に選択する。

【0040】これらの酸化防止剤は組成物の全重量に対して0.05~1.5重量%の割合で組成物中に存在する。

【0041】本組成物は、例えば浸透剤、金属イオン封 鎖剤、香料、緩衝剤などのような香粧品として許容でき る他の補助剤も含有してよい。

【0042】本発明の組成物は、液体、クリーム、ゲルの形またはケラチン繊維特にヒトの毛髪の染色を実施するのに適当な他のあらゆる形のような種々の形をとることができる。本組成物は推進剤の存在下でエアゾル容器内に包装されてよい。

【0043】本発明のケラチン繊維特に毛髪の染色方法は、式(I)の少くとも一つのカップラーと少くとも一つのp-フェニレンジアミンを前記に規定したp-フェニレンジアミン/式(I)のカップラーの比にて含有しまた発色を可能とするのに十分な量の少くとも一つの酸化剤を含有する、使用時に調製される組成物をケラチン繊維に適用することからなる。

【0044】特別な実施態様においては、5~40容強度の濃度の濃酸化水素溶液を使用する。この溶液を染色組成物に添加し、そして得られる混合物をケラチン繊維に適用する。5~40分間、望ましくは15~30分間放置し、その後、繊維をリンスし、シャンプー洗浄し、改めてリンスしかつ乾燥する。

【0045】本発明の他の実施態様においては、香粧品として許容できる媒体中に前記に規定した比率の式 (1)のカップラーとp-フェニレンジアミンとを含有

する組成物(A)をケラチン繊維に別個に適用し、かつ

リンスの後酸化剤を含有する組成物(B)を適用する。 【0046】本発明においては、香粧品として許容できる媒体中にpーフェニレンジアミンを含有する組成物を別個に適用し、次いでリンスの後、香粧品として許容できる媒体中に式(I)のカップラーを含有する組成物を適用する。第1段階においては、酸化剤、pーフェニレンジアミンおよびカップラーを、pーフェニレンジアミンおよびカップラーを、pーフェニレンジアミンと式(I)のカップラーとのケラチン繊維上の比が1.2以上、望ましくは1.5以上となるような割合で適用する。

【0047】別な実施態様は、第1段階においてpーフェニレンジアミンを含有する組成物を適用し、次いでリンスの後、香粧品として許容できる媒体中に式(I)のカップラーおよび酸化剤を含有する組成物を適用することからなる。pーフェニレンジアミンおよび式(I)のカップラーは前記した比率で使用する。

【0048】実施例

以下の実施例は限定的な性格をなんらもつことなく本発明を例解するためのものである。

【0049】例1~例5

白髪が90%である灰色の毛髪または脱色した毛髪に、染色組成物(A)と酸化組成物(B)とを等重量づつ使用時に混合したもの(毛髪3gに対して混合物28g)を適用して染毛する。この混合物を30分間作用させ、次いで毛髪をリンスし、シャンプーする。乾燥の後、毛髪は、下表の下部に示す色合いに染まる。

【表1】

| g | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|
| 染色組成物 (A) | | | | | |
| 4 - ヒドロキシベンズイミダ ソール、HBr | 0.6 | 0.86 | 0, 75 | 1.32 | 1.16 |
| 2. 6 - ジメチルパラフェニ レンジアミン、2 H C l | 0.8 | | | | |
| パラトルイレンジアミン、 2 H C 1 | | 1.14 | 1 | 1.58 | 1.74 |
| ベヒクル1 | х | | | | |
| ベヒクル2 | | х | X | X | х |
| 水、全体を右記とする量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ベース/カップラーの比 | 1. 33 | 1. 32 | 1. 34 | 1. 2 | 1.5 |
| 酸化組成物 (8) | | | | | |
| 20容強度の過酸化水素溶液 | | | | | |
| 燐酸、pHを右記とする量 | 1-1.5 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 得られる色合い: | | | | | |
| 9 0 %が白髪の灰色の毛髪の 場合 | 農育色 | 青 色 | 青 色 | - | _ |
| 脱色した毛髪の場合 | _ | | - | 黑 | 里 |

[0050]

染色用ベヒクル1

| <u>柴色用へとクルエ</u> | | | | | | |
|--|----------------|--|--|--|--|--|
| ・グリセロール2モルでポリグリセロール化されたオレ | イン | | | | | |
| アルコール | 4 g | | | | | |
| グリセロール4モルでポリグリセロール化された有効 | 协成分 | | | | | |
| 78%のオレインアルコール | 有効成分5.7g | | | | | |
| ・オレイン酸 | 3 g | | | | | |
| ・アクゾ社により「ETHOMEEN O 12」の名 | 4で発 | | | | | |
| 売の2OEオレインアミン | 7 g | | | | | |
| ・ジエチルアミノプロピルラウリルアミノスクシナメート、 | | | | | | |
| 有効成分55%のナトリウム塩 | 有効成分3g | | | | | |
| ・オレインアルコール | 5 g | | | | | |
| ・オレイン酸ジエタノールアミド | 1 2 g | | | | | |
| ・プロピレングリコール | 3.5 g | | | | | |
| ・エチルアルコール | 7 g | | | | | |
| ・ジプロピレングリコール | 0.5g | | | | | |
| ・プロピレングリコールモノメチルエーテル | 9 g | | | | | |
| ・メタ重亜硫酸ナトリウムの有効成分35%の水溶液 | 有効成分0.46g | | | | | |
| ・酢酸アンモニウム | 0.8g | | | | | |
| ・酸化防止剤、金属イオン封鎖剤 | 十分量 | | | | | |
| ・モノエタノールアミン | p Hを 9. 8 とする量 | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

[0051]

染色用ベヒクル2

・有効成分30%のアンモニウムラウリルサルフェート 有効成分6g

・メタ重亜硫酸ナトリウムの有効成分35%の水溶液 有効成分0.35g 有効成分2g ・有効成分20%のアンモニア水溶液 ・金属イオン封鎖剤 十分量 【0052】例 6 ・4ーアミノベンズイミダゾール 1.16g 1.74g ・パラトルイレンジアミン 20 g ・アンモニウムラウリルサルフェート 0.3g ·TRILON B 10 g ・20%アンモニア水 1 g ・40%の重亜硫酸ナトリウム 全体を100gとする量 ・水 置の後、リンスすると毛髪が褐色に染まる。 ベース/カップラー比は1.5である。使用時にこの組 成物を等重量の20容強度の過酸化水素と混合しかつパ 【0053】例 7 ーマネントをかけた灰色の毛髪に適用する。30分間放 ・4-ヒドロキシベンズイミダゾールの臭化水素酸塩 0.66g

 ・4-ヒドロキシベンズイミダゾールの臭化水素酸塩
 0.66g

 ・パラトルエンジアミン
 0.79g

 ・アンモニウムラウリルサルフェート
 6g

 ・エチレンジアミンテトラ酢酸
 0.3g

 ・20%アンモニア
 10g

 ・メタ重亜硫酸ナトリウム
 0.35g

 ・水
 全体を100gとする量

使用時にこの組成物を等重量の20倍強度の過酸化水素 水溶液と混合する。得られる組成物を、90%が白髪で

ある灰色の毛髪に30分間適用し、リンスしかつ洗浄すると、毛髪が赤紫色を帯びた濃灰色に染まる。